

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-107772

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

A23L 1/304

A23C 9/152

A23L 2/52

A23L 2/00

F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平6-247856

(22) 出願日 平成6年(1994)10月13日

(71) 出願人 000006138

明治乳業株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番6号

(72) 発明者 小松 恵徳

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 荒井 暉雄

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中坪 正

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カルシウム分散体の製造方法およびそれを含む食品

(57) 【要約】

【構成】 水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を1  $\mu$ m以下に調整する工程、および、HLBが10以上の親水性乳化剤を添加する工程を含む、カルシウム分散体の製造方法；および、前記の製造方法によって製造されたカルシウム分散体を含む食品。

【効果】 本発明により、ミル等の大かがりな設備を用いることなく、良好な分散安定性を有するカルシウム分散体を得られる。本発明により得られたカルシウム分散体を含む食品は、長期間保存しても沈殿が生じにくく、食品のカルシウム含有率が高いこと、カルシウムのロスが少なく経済的であることなどの利点を有する。さらに、本発明のカルシウム分散体を用いれば、均質機やホモミキサー等の特殊な分散機を用いなくともカルシウムを食品に分散させることが可能であるから、カルシウム強化食品の製造工程を簡略化することが可能であり、設備投資も最小限におさえることができる。

【従来の技術】カルシウムは動物の骨や歯の主成分であり、生物に必須の元素である。ヒトに関しては、成人で1.0g／日、幼児でも0.6g／日のカルシウムの摂取が必要とされている。上記のような必要量のカルシウムを摂取するには、カルシウムの含有率が高い小魚、牛乳、大豆、緑葉野菜等を多く食すればよいが、近年では、カルシウムを効率的に摂取するために、カルシウムを添加した食品、すなわち、カルシウム強化食品が開発されている。例えば、水溶性有機酸カルシウム塩を牛乳等の飲料に添加することが従来より行われていた。しかし、このような水溶性有機酸カルシウム塩を添加することにより、飲料の風味が損なわれ、また、飲料中にタンパク質が含まれる場合には、飲料を殺菌する際に殺菌機内でタンパク質の凝固が起こって通液が不能になるという不都合が生じていた。

【0007】炭酸カルシウムとクエン酸の反応によつて、クエン酸カルシウムが生成するが、これは、可溶性のキレート化合物である  $[\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{Ca}^{2+}]\text{CO}_3$  と難溶性塩のキレート化合物である  $[\text{OOC}$

$\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-]_2\text{Ca}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の混合物であると考えられている。但し、両者の比率は、炭酸カルシウム濃度、クエン酸濃度、炭酸カルシウムとクエン酸の濃度比、溶液温度等によって異なる。本発明においては、適当な反応条件下で炭酸カルシウムとクエン酸を反応させることにより、上記の難溶性塩のキレート化合物を主成分とするクエン酸カルシウムの沈殿を生ぜしめる。生成するクエン酸カルシウムの沈殿は微粒子化されており、これを用いて安定なカルシウム分散体を調製することができる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に調整する。水難溶性又は水不溶性カルシウム塩としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、及びクエン酸カルシウムを使用することができ、好ましくは、炭酸カルシウムを使用するとよい。

【0009】また、オキシ酸としては、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩と反応して水難溶性又は水不溶性カルシウムオキシ酸塩を生成し得るものを使用することができ、クエン酸、酒石酸、乳酸、グルコン酸、リンゴ酸等を例示することができるが、カルボキシル基を複数有するクエン酸が好ましい。分散媒としては、水を使用することが好ましい。

【0010】ホモミキサー、マイクロイダー等の分散機で分散媒を攪拌しながら、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを添加して混合し、カルシウム粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に調整すればよい。水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸の規定（ノルマル）比としては、 $1:1 \sim 1:1.2$ が好ましく、 $1:1 \sim 1:1.15$ がより好ましい。水難溶性又は水不溶性カルシウム塩に対するオキシ酸の規定比が1より小さいと、未反応の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩が粗大粒子として残るといった問題が生じ、 $1.2$ より大きいと、未反応のオキシ酸により得られるカルシウム分散体のpHが高くなり、食品に添加する際にpH調整をしなくてはならないといった問題が生じる。分散媒中の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩の濃度は、 $5 \sim 13$ 重量%が好ましく、 $10 \sim 13$ 重量%がより好ましい。分散媒中の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩の濃度が5重量%より低いと、得られるカルシウム分散体のカルシウム濃度が低くなり、食品にカルシウムを添加強化する際に本来の目的が達せられないという問題が生じ、 $13$ 重量%より高いと、難溶性塩のキレート化合物の生成比率が過多となり、カルシウム粒子の分散化の程度が低下するという問題が生じる。例えば、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩が炭酸カルシウムの場合、分散媒中の炭酸カルシウム濃度は、 $5 \sim 13$ 重量%が好ましく、 $10 \sim 13$ 重量%

がより好ましい。分散媒中のオキシ酸の濃度は、 $10 \sim 20$ 重量%が好ましく、 $15 \sim 20$ 重量%がより好ましい。分散媒中のオキシ酸の濃度が $10$ 重量%より低いと、得られるカルシウム分散体のカルシウム濃度が低くなり、食品にカルシウムを添加強化する際に本来の目的が達せられないという問題が生じ、 $20$ 重量%より高いと、これ以上の濃度にしても難溶性塩のキレート化合物の生成構成比率は変わらないので経済的に不利であるという問題が生じる。例えば、オキシ酸がクエン酸の場合、分散媒中のクエン酸濃度は、 $10 \sim 20$ 重量%が好ましく、 $15 \sim 20$ 重量%がより好ましい。また、分散は、カルシウム粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下になるまで、好ましくは、 $0.6\mu\text{m}$ 以下になるまで行うとよい。カルシウム粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ より大きいと、カルシウム粒子の分散化の程度が低下するという問題が生じる。例えば、分散媒中の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸との混合物を $20 \sim 30^\circ\text{C}$ の溶液温度、 $10,000 \sim 12,000\text{rpm}$ の回転数で $10 \sim 30$ 分間攪拌すると、分散媒中のカルシウム粒子の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下にすることができる。好ましくは、上記の混合物を $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の温度、 $10,000 \sim 12,000\text{rpm}$ の回転数で $20 \sim 30$ 分間攪拌する。

【0011】上記のようにして得られるカルシウム懸濁液にHLBが10以上の親水性乳化剤を添加する。HLBが10以上の親水性乳化剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルを使用することができる。上記乳化剤の添加量は、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩に対して、 $0.5 \sim 2$ の重量比が好ましく、 $0.8 \sim 1.5$ の重量比がより好ましい。乳化剤の添加量が2重量比より多いと、使用量に対する効果が少なく経済的でないという問題が生じ、 $0.5$ 重量比より少ないと、カルシウム粒子の分散化が不十分になるという問題が生じる。上記乳化剤の添加の際には、カルシウム塩とオキシ酸の混合攪拌液に対して、 $3 \sim 5$ の重量比の水を添加する。水の添加により、上記乳化剤を十分に分散させ、カルシウム分散体を効率よく製造することができる。

【0012】HLBが10以上の親水性乳化剤を添加した後、さらにカルシウム懸濁液の分散を行う。分散は、上記のようなホモミキサー、マイクロイダー等を用いて行うことができ、 $20 \sim 30$ 分間行うとよい。これにより、安定なカルシウム分散体を得ることができる。

【0013】上記のカルシウム分散体を食品に添加して分散させることにより、カルシウム強化食品を製造することができる。カルシウム分散体を添加する食品としては、牛乳、豆乳、乳飲料、果汁、ジュース、清涼飲料、茶等の飲料、スープ、シチュー等の食物を挙げることができる。カルシウム分散体は、食品 $100\text{g}$ に対するカルシウムの添加量が $50 \sim 200\text{mg}$ 、好ましくは $100 \sim 150\text{mg}$ となるような量で、食品に添加することができ

5

る。本発明の方法により製造されたミルクカルシウム分散体は良好な分散安定性を有するため、ラインミキサー、バッチ式混合タンク等を用いて食品に分散させることができる。

【0014】このようにして製造されたカルシウム強化食品は、高温や高圧をかけて殺菌処理を行ってもよく、また、カルシウム強化食品が飲料である場合には、クラ

炭酸カルシウム（白石カルシウム  
クエン酸（武田薬品工業社製）  
水（水道水）

常温にて、ホモミキサー（卓上型 10,000rpm）で水を攪拌しながら炭酸カルシウムとクエン酸を加え、経時的に粒度分布を測定した。炭酸カルシウムとクエン酸を水に添加した後の攪拌時間とカルシウム粒子の平均粒径の

表 1

攪拌時間（分）	1	10	20	30
粒径（ $\mu\text{m}$ ）	6.5	6.3	0.4	0.3

20分の攪拌時間で平均粒径1 $\mu\text{m}$ 以下のカルシウム粒子が得られた。

(1)で調製したカルシウム懸濁液（攪拌時間30分）20%  
シュガエステルF-160（第一工業製薬社製）3%  
水（水道水）77%  
計 100%

上記の混合液を（1）の操作と同様にホモミキサー（卓上型 10,000rpm）で20分間分散したところ、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ のカルシウム粒子が得られた。

【0018】（3）カルシウム分散液の食品への添加 30  
脱脂乳（SNF9.0重量%）に（2）で調製したカルシウム分散液を10%（Ca強化量120mg%に相当）の濃度になるように加え、牛乳瓶にて静置で保存し、3日間沈殿形成の有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】表 2

(1)で調製したカルシウム懸濁液（攪拌時間30分）20%  
ポリグリセリン脂肪酸エステル（太陽化学社製、HLB12）2%  
水（水道水）78%  
計 100%

上記の混合液を（1）の操作と同様にホモミキサー（卓上型 10,000rpm）で20分間分散したところ、平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ のカルシウム粒子が得られた。

（3）カルシウム分散液の食品への添加

脱脂乳（SNF9.0重量%）に（2）で調製したカルシウム分散液を10%（Ca強化量120mg%に相当）の濃度になるように加え、牛乳瓶にて静置で保存し、3日間沈殿形成の有無を観察した。その結果を表3に示す。

【0021】

6

リファイアー等を用いて異物の除去を行ってもよい。以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれに限定されることはない。

【0015】

【実施例】

【実施例1】

(1)カルシウム懸濁液の調製

商品名 コロカルン 150g  
210g  
1140g  
1500g

関係を以下の表1に示す。

【0016】

【表1】

【0017】 (2)カルシウム分散液の調製

静置日数（日）	1	2	3
沈殿形成の有無	—	—	±

—：沈殿が全くない。

±：沈殿がわずかに認められる。

【0020】 【実施例2】

(1)カルシウム懸濁液の調製

実施例1の（1）と同様にして行った。

(2)カルシウム分散液の調製

【表3】表 3

静置日数（日）	1	2	3
沈殿形成の有無	—	—	—**

\*\*：軽く振盪すると沈殿が分散した。

【0022】 【実施例3】

(1)カルシウム懸濁液の調製

以下の組成および回転数で、ホモミキサーを用い、常温

にて、カルシウム懸濁液を調製した。

炭酸カルシウム クエン酸 水  
(コロカルン)

回転数 クエン酸/コロカルン  
(重量比) (規定比)

①	150 g	150 g	1200 g	3000 rpm	1.0	0.8
	"	"	"	6000 rpm	"	"
	"	"	"	10000 rpm	"	"
②	150 g	180 g	1170 g	10000 rpm	1.2	0.9
③	150 g	210 g	1140 g	10000 rpm	1.4	1.1

炭酸カルシウムとクエン酸を水に添加した後の攪拌時間

【 0 0 2 3 】

とカルシウム粒子の平均粒径及びカルシウム懸濁液の p 10 【表 4】

H との関係を表 4 に示す。

表 4

攪拌時間 (分)	1	5	10	15	20	25	30	35	40
① 粒径 (μm)	3.18	-	2.66	-	2.69	-	2.52	-	-
3000rpm pH	3.92	4.35	4.57	4.70	5.57	5.90	5.97	-	-
① 粒径 (μm)	4.12	-	2.84	-	2.92	-	2.82	-	-
6000rpm pH	3.80	4.30	4.53	4.68	4.72	5.94	6.20	6.41	6.54
① 粒径 (μm)	2.71	-	2.19	-	2.30	-	-	-	-
10000rpm pH	3.90	4.32	4.60	6.34	7.42	7.65	7.66	-	-
② 粒径 (μm)	4.20	-	3.30	-	3.08	-	-	-	-
10000rpm pH	3.79	4.13	4.31	5.55	7.36	7.78	-	-	-
③ 粒径 (μm)	6.52	-	6.28	-	0.43	0.34	-	-	-
10000rpm pH	3.56	3.77	3.91	4.00	3.80	4.23	-	-	-

#### 【 0 0 2 4 】 (2) カルシウム分散液の調製

(1) ③で調製したカルシウム懸濁液 (攪拌時間 2 5 分)	1 0 g
シュガーエステル F - 1 6 0 (第一工業製薬社製)	1 g
水 (水道水)	8 9 g
計	1 0 0 g

上記の混合液をホモミキサーで 2 0 分間分散したところ、平均粒径 0.4 μm のカルシウム粒子が得られた。

#### 【 0 0 2 5 】

【発明の効果】本発明により、ミル等のかかりな設備を用いることなく、良好な分散安定性を有するカルシウム分散体を得られる。本発明により得られたカルシウム分散体を含む食品は、長期間保存しても沈殿が生じにく

く、食品のカルシウム含有率が高いこと、カルシウムのロスが少なく経済的であることなどの利点を有する。さらに、本発明のカルシウム分散体を用いれば、均質機やホモミキサー等の特殊な分散機を用いなくともカルシウムを食品に分散させることが可能であるから、カルシウム強化食品の製造工程を簡略化することが可能であり、設備投資も最小限におさえることができる。